

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-282078  
 (43)Date of publication of application : 03.10.2003

(51)Int.Cl. H01M 4/92  
 B01J 31/28  
 H01M 4/86  
 H01M 4/88  
 H01M 8/10

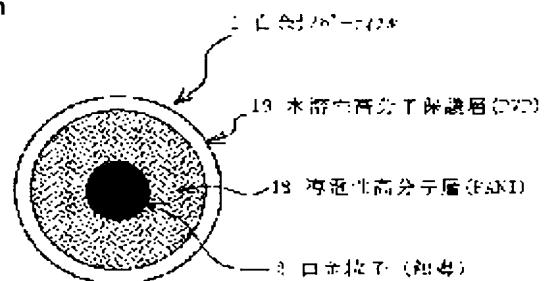
(21)Application number : 2002-087783 (71)Applicant : SONY CORP  
 (22)Date of filing : 27.03.2002 (72)Inventor : ENOMOTO TADASHI

**(54) CATALYST PARTICLE AND MANUFACTURING METHOD OF THE SAME, GASEOUS-DIFFUSION PROPERTY ELECTRODE BODY, AND ELECTROCHEMICAL DEVICE**

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide catalyst particles by which a reaction in an electrode is raised certainly, a manufacturing method of the same, a gas diffusion electrode, and an electrochemical device.

**SOLUTION:** A platinum nano-particle 1 consists of a platinum particle 2 as a catalyst particle, a conductive polymer layer 18 which consists of polyaniline formed by a polymerization reaction in a water type medium on the surface of the platinum particle 2, and further a water soluble polymer protective layer 19 which consists of polyvinylpyrrolidone, and the gas permeable catalyst electrode 10 is constituted by arranging the platinum nano-particles 1 between a collector body 11 and an ionic-conduction section 5.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2003-282078  
(P2003-282078A)

(43)公開日 平成15年10月3日 (2003.10.3)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
H 01 M 4/92  
B 01 J 31/28  
H 01 M 4/86  
4/88  
8/10

識別記号

F I  
H 01 M 4/92  
B 01 J 31/28  
H 01 M 4/86  
4/88  
8/10

テマコード\* (参考)  
4 G 0 6 9  
M 5 H 0 1 8  
H 5 H 0 2 6  
K

審査請求 未請求 請求項の数43 O L (全 14 頁)

(21)出願番号 特願2002-87783(P2002-87783)

(22)出願日 平成14年3月27日 (2002.3.27)

(71)出願人 000002185  
ソニー株式会社  
東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 横本 正  
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(74)代理人 100076059  
弁理士 逢坂 宏

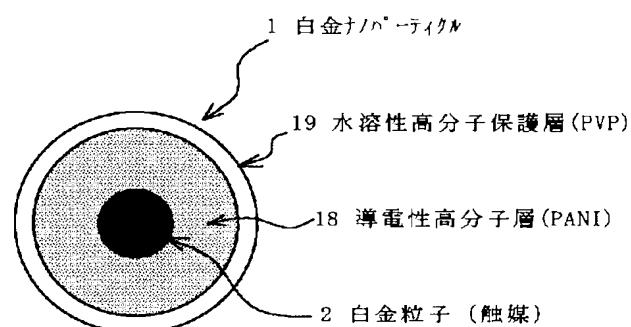
最終頁に続く

(54)【発明の名称】触媒粒子及びその製造方法、ガス拡散性電極体、並びに電気化学デバイス

(57)【要約】

【課題】 電極内反応を確実に高める触媒粒子、及びその製造方法、ガス拡散電極、電気化学デバイスを提供することにある。

【解決手段】 触媒粒子としての白金粒子2と、この白金粒子2の表面上に水系媒体中での重合反応で形成されたポリアニリンからなる導電性高分子層18と、更にはポリビニルピロリドンからなる水溶性高分子保護層19とからなる白金ナノパーティクル1、及びこれを集電体11とイオン伝導部5との間に配したガス透過性触媒電極10。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 粒状触媒物質と、この粒状触媒物質の表面上に形成された導電性高分子物質とかなる触媒粒子。

【請求項2】 前記導電性高分子物質にプロトン伝導性が付与されている、請求項1に記載の触媒粒子。

【請求項3】 前記粒状触媒物質を被覆する前記導電性高分子物質が更に高分子保護層によって被覆されている、請求項1に記載の触媒粒子。

【請求項4】 大きさが0.1～1000nmである、請求項1に記載の触媒粒子。

【請求項5】 前記粒状触媒物質が白金粉体又は粒体からなる、請求項1に記載の触媒粒子。

【請求項6】 前記導電性高分子物質がポリアニリンである、請求項1に記載の触媒粒子。

【請求項7】 プロトン解離性の基又は物質の導入によって、前記導電性高分子物質にプロトン伝導性が付与されている、請求項2に記載の触媒粒子。

【請求項8】 前記プロトン解離性の基又は物質が-OH、-OSO<sub>3</sub>H、-SO<sub>3</sub>H、-COOH、-OPO(OH)<sub>2</sub>、HCl及びH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>等のブレンステズ酸からなる群より選ばれる、請求項7に記載の触媒粒子。

【請求項9】 前記高分子保護層がポニビニルピロリドンからなる、請求項3に記載の触媒粒子。

【請求項10】 凝集してチェーン構造を構成する、請求項1に記載の触媒粒子。

【請求項11】 粒状触媒物質となる化合物の第1の分散液を調製する工程と、

前記化合物を分解させる反応を行う工程と、  
これによって生成した粒状触媒物質と、導電性高分子物質の構成単量体とを含む第2の分散液を調製する工程と、  
この分散液中の重合反応によって、前記粒状触媒物質を被覆する前記導電性高分子物質を生成する工程とを有する、触媒粒子の製造方法。

【請求項12】 前記第1及び第2の分散液として水系分散液を使用する、請求項11に記載の触媒粒子の製造方法。

【請求項13】 前記導電性高分子物質の前記構成単量体を含む前記第2の分散液に、プロトン伝導性を付与する物質を添加する、請求項11に記載の触媒粒子の製造方法。

【請求項14】 前記導電性高分子物質の前記構成単量体に、プロトン解離性の基をプロトン伝導性付与のために導入しておく、請求項11に記載の触媒粒子の製造方法。

【請求項15】 前記第1の分散液に、前記導電性高分子物質の保護層となる高分子物質を添加する、請求項11に記載の触媒粒子の製造方法。

【請求項16】 前記高分子物質の保護層で覆われた前

記粒状触媒物質を生成した後、この粒状触媒物質を含む前記第2の分散液で前記重合反応を行い、前記粒状触媒物質が前記導電性高分子物質で覆われかつこの導電性高分子物質が前記高分子物質の保護層で覆われてなる前記触媒粒子を生成する、請求項15に記載の触媒粒子の製造方法。

【請求項17】 大きさが0.1～1000nmの前記粒状触媒粒子を得る、請求項11に記載の触媒粒子の製造方法。

【請求項18】 前記粒状触媒物質として白金粉体又は粒体を使用する、請求項11に記載の触媒粒子の製造方法。

【請求項19】 前記導電性高分子物質をポリアニリンとする、請求項11に記載の触媒粒子の製造方法。

【請求項20】 前記プロトン伝導性を-OH、-OSO<sub>3</sub>H、-SO<sub>3</sub>H、-COOH、-OPO(OH)<sub>2</sub>、HCl及びH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>等のブレンステズ酸からなる群より選ばれたプロトン解離性の基又は物質によって付与する、請求項13又は14に記載の触媒粒子の製造方法。

【請求項21】 前記高分子物質としてポニビニルピロリドンを使用する、請求項15に記載の触媒粒子の製造方法。

【請求項22】 粒状触媒物質と、この粒状触媒物質の表面上に形成された導電性高分子物質とかなる触媒粒子を具備するガス拡散性電極体。

【請求項23】 前記導電性高分子物質にプロトン伝導性が付与されている、請求項22に記載のガス拡散性電極体。

【請求項24】 前記粒状触媒物質を被覆する前記導電性高分子物質が更に高分子保護層によって被膜されている、請求項22に記載のガス拡散性電極体。

【請求項25】 前記触媒粒子の大きさが0.1～1000nmである、請求項22に記載のガス拡散性電極体。

【請求項26】 前記粒状触媒物質が白金粉体又は粒体からなる、請求項22に記載のガス拡散性電極体。

【請求項27】 前記導電性高分子物質がポリアニリンである、請求項22に記載のガス拡散性電極体。

【請求項28】 プロトン解離性の基又は物質の導入によって、前記導電性高分子物質にプロトン伝導性が付与されている、請求項23に記載のガス拡散性電極体。

【請求項29】 前記プロトン解離性の基又は物質が-OH、-OSO<sub>3</sub>H、-SO<sub>3</sub>H、-COOH、-OPO(OH)<sub>2</sub>、HCl及びH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>等のブレンステズ酸からなる群より選ばれる、請求項28に記載のガス拡散性電極体。

【請求項30】 前記高分子保護層がポニビニルピロリドンからなる、請求項24に記載のガス拡散性電極体。

【請求項31】 前記触媒粒子が凝集してチェーン構造を構成する、請求項22に記載のガス拡散性電極体。

【請求項32】 第一極と、第二極と、これらの両極間に挟持されたイオン伝導体とからなり、粒状触媒物質と、この粒状触媒物質の表面上に形成された導電性高分子物質とからなる触媒粒子が、前記第一極及び第二極のうち少なくとも前記第一極を構成している電気化学デバイス。

【請求項33】 前記導電性高分子物質にプロトン伝導性が付与されている、請求項32に記載の電気化学デバイス。

【請求項34】 前記粒状触媒物質を被覆する前記導電性高分子物質が更に高分子保護層によって被膜されている、請求項32に記載の電気化学デバイス。

【請求項35】 前記触媒粒子の大きさが0.1～1000nmである、請求項32に記載の電気化学デバイス。

【請求項36】 前記粒状触媒物質が白金粉体又は粒体からなる、請求項32に記載の電気化学デバイス。

【請求項37】 前記導電性高分子物質がポリアニリンである、請求項32に記載の電気化学デバイス。

【請求項38】 プロトン解離性の基又は物質の導入によって、前記導電性高分子物質にプロトン伝導性が付与されている、請求項33に記載の電気化学デバイス。

【請求項39】 前記プロトン解離性の基又は物質が-OII、-OSO<sub>3</sub>II、-SO<sub>3</sub>II、-COOII、-OPO(OH)<sub>2</sub>、HC1及びH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>等のブレンステズ酸からなる群より選ばれる、請求項38に記載の電気化学デバイス。

【請求項40】 前記高分子保護層がポリビニリピロリドンからなる、請求項34に記載の電気化学デバイス。

【請求項41】 前記触媒粒子が凝集してチェーン構造を構成する、請求項32に記載の電気化学デバイス。

【請求項42】 前記第一極及び第二極の少なくとも一方がガス電極である、請求項32に記載の電気化学デバイス。

【請求項43】 燃料電池として構成されている、請求項32に記載の電気化学デバイス。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、例えば、燃料電池の製造に好適な触媒粒子及びその製造方法、ガス拡散性電極体、並びに電気化学デバイスに関するものである。

##### 【0002】

【従来の技術】近年、石油等の化石燃料に代り得る、代替クリーンエネルギー源の必要性が叫ばれており、例えば、水素（ガス）燃料が注目されている。

【0003】水素は、単位質量当たりに含まれる化学エネルギー量が大きく、又、使用に際して、有害物質や地球温暖化ガス等を放出しないといった理由から、クリーンで、かつほとんど無尽蔵に存在する理想的なエネルギー源であると言える。

【0004】そして、特に、最近では、水素エネルギーから電気エネルギーを取り出すことができる燃料電池の開発が盛んに行われており、大規模発電からオンサイト自家発電、更には、電気自動車用の電源等としての応用等が期待されている。

【0005】なお、この燃料電池は、プロトン伝導体膜を挟んで、燃料電極（例えば、水素電極）と酸素電極とを配置し、これらの電極に、それぞれ燃料（水素）や酸素を供給することで電池反応を起こし、起電力を得るものであり、その製造に際しては、通常、プロトン伝導体膜、燃料電極（例えば、水素電極）、酸素電極等を別々に成形し、これらを貼り合わせて製作している。

【0006】さて、従来、固体高分子電解質と触媒との複合電極を含む水素電極や酸素電極が水電解槽及び燃料電池において良好な特性を得るには、広い電極及び電解質界面を持つこと、電極及び電解質界面への活物質の供給及び生成物の排出がスムーズであること、電極及び電解質界面へのイオン伝導性、特にプロトン伝導性が良好であること、電極及び電解質界面への電子伝導性が良好であること等が要求される。

【0007】とりわけ、電極及び電解質界面へのイオン伝導性特にプロトン伝導性が良好であること、及び電極及び電解質界面への電子伝導性が良好であること等は、電解槽内及び燃料電池内の内部抵抗の増減に大きく寄与する非常に重要な項目である。つまり、プロトン伝導性及び電子伝導性等が悪いと、例えば燃料電池においては、出力が低下する等のエネルギー変換効率の低下を招くことになる。

##### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】良好なプロトン伝導性には、電極内の連続した固体電解質通路（電解質チャンネル）の形成が必須であり、良好な電子伝導性には、電極内の連続した触媒粒子通路（電子伝導チャンネル）の形成が必須条件となる。

【0009】これに対し、図11に示すように、固体高分子電解質61と触媒粒子52とのみからなる電極タイプの場合、実際には高いプロトン伝導性は得られるが、電子伝導性は低い。これは、連続した触媒粒子通路（電子伝導チャンネル）の形成が阻害されるためである。

【0010】一方、図12に示すように、固体高分子電解質61及び触媒粒子53にテフロン（登録商標）（デュポン社製のPTFE）粒子63が加えられてなる電極タイプの場合、接着剤として機能するテフロン（登録商標）（PTFE）粒子63の径が、触媒粒子53の径に比べ大きくなることが多く、電極内で大きな体積を占めるようになり、電極内に十分な触媒粒子53が充填されなくなつて電子伝導チャンネルの絶対数が不足する。

【0011】そこで、図13、及び図13の部分詳細断面図である図14に示すように、一般に固体高分子電解質61及び触媒粒子53からなる複合電極をイオン交換

膜（プロトン伝導体）55及び触媒電極接合体とし、水解槽又は燃料電池にこれを用いる際には、給電体（集電体）として緻密で多孔質な焼結チタン又は焼成カーボン等の導電性纖維62を用いる。

【0012】さて、この触媒電極接合体においては、高プロトン伝導性を示すと共に、導電性纖維62の電極内部への進入によってマクロ的電子伝導チャンネルが形成できる。

【0013】しかしながら、イオン交換膜（プロトン伝導体）55及び触媒電極接合体を構成するイオン交換膜（プロトン伝導体）55は、できるだけ薄くするのが好ましいが、上記の導電性纖維62からなる給電体（集電体）を使用すると、導電性纖維62が電極、さらにはイオン交換膜（プロトン伝導体膜）55をも突きぬけて対極まで貫通してしまい、ピンホールを生じさせることが多かった。又、電極内の抵抗値を計測すると、比抵抗が $4.5 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ になり、電子伝導性も不十分であった。

【0014】次に、これらに変わって図15に示すように、イオン伝導部（プロトン伝導体膜）55の上に、水素吸蔵能があり、若干の電子伝導性も有する白金系のPd（パラジウム）ネットワーク65と触媒粒子53と固体高分子電解質61とを含有してなる電極母体（細孔60含む）に無電解メッキ処理を施すことによって、電子伝導性物質である白金を電極母体に担持させて白金層64を設ける方法があるが、複雑な構造の電極内部まで白金を十分に析出させて導電性を確保すること（電子伝導チャンネルの形成）が非常に困難であった。

【0015】本発明は、上記のような従来の実情に鑑みてなされたものであって、その目的は、電極内反応を確実にして向上させることのできる触媒粒子、及びその製造方法、その触媒粒子を用いたガス拡散電極、電気化学デバイスを提供することにある。

#### 【0016】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、粒状触媒物質と、この粒状触媒物質の表面上に形成された導電性高分子物質とからなる触媒粒子に係るものである。

【0017】本発明は又、粒状触媒物質となる化合物の第1の分散液を調製する工程と、前記化合物を分解させる反応を行う工程と、これによって生成した粒状触媒物質と、導電性高分子物質の構成単量体とを含む第2の分散液を調製する工程と、この分散液中の重合反応によって、前記粒状触媒物質を被覆する前記導電性高分子物質を生成する工程とを有する、触媒粒子の製造方法に係るものである。

【0018】本発明は又、粒状触媒物質と、この粒状触媒物質の表面上に形成された導電性高分子物質とからなる触媒粒子を具備するガス拡散性電極体に係るものである。

#### 【0019】

の両極間に挟持されたイオン伝導体とからなり、粒状触媒物質と、この粒状物質の表面上に形成された導電性高分子物質とからなる触媒粒子が、前記第一極及び第二極のうち少なくとも前記第一極を構成している電気化学デバイスに係るものである。

【0020】本発明によれば、粒状触媒物質が導電性高分子物質で被覆された触媒粒子としているので、触媒物質と反応ガスとの接触する有効表面積が増えて触媒反応が良好になると共に、触媒粒子自体の電子伝導性が良好になって電極反応を向上させることができる。又、粒状触媒物質の表面上に導電性高分子物質が形成されていることにより、この高分子物質により触媒粒子の形状保持性が向上し、かつ触媒粒子同士が凝集してチェーン構造を形成し易くなり、電極内において触媒層の保持性と触媒反応及び電子伝導性が十分なものとなる。

#### 【0021】

【発明の実施の形態】本発明においては、前記導電性高分子物質にプロトン伝導性も付与されているのが好ましい。

【0022】このプロトン伝導性のために、プロトン解離性の基又は物質の導入によって、前記導電性高分子物質にプロトン伝導性が付与されているのが好ましい。この場合、前記プロトン解離性の基又は物質が $-\text{OH}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OPO}_4(\text{OII})_2$ 、 $\text{HCl}$ 及び $\text{H}_2\text{SO}_4$ 等のブレンステズ酸からなる群より選ばれるのが好ましい。

【0023】前記導電性高分子物質、例えばポリアニリンが更に高分子保護層、例えばポリビニルピロリドンによって被覆されているのが好ましい。

【0024】作用ガスとの接触面積を大きくするためには、前記触媒粒子の大きさが $0.1 \sim 1000 \text{ nm}$ であるのが好ましく、又、前記粒状触媒物質が白金粉体又は粒体からなるのが望ましい。

【0025】前記高分子保護層がポリビニルピロリドンからなると、前記粒状触媒物質に対する前記導電性高分子物質の被覆性が良くなると同時に、触媒粒子同士が凝集してチェーン構造を構成するので好ましい。

【0026】本発明の製造方法においては、前記第1及び第2の分散液として分散液を使用するのが好ましい。

【0027】前記導電性高分子物質の前記構成単量体を含む前記第2の分散液に、プロトン伝導性を付与するための物質を添加するのが好ましい。

【0028】前記導電性高分子物質の前記構成単量体に、プロトン解離性の基をプロトン伝導性付与のために導入しておくのが好ましい。

【0029】前記触媒物質の前記第1の分散液に、前記導電性高分子物質の保護層となるための高分子物質を添加するのが好ましい。

【0030】触媒粒子の形成を確実に又容易にするため

に、前記高分子物質の保護層で覆われた前記粒状触媒物質を生成した後、この触媒物質を含む前記第2の分散液中で前記重合反応を行い、前記粒状触媒物質が前記導電性高分子物質で覆われかつこの導電性高分子物質が前記高分子物質の保護層で覆われてなる前記触媒粒子を生成するのが好ましい。

【0031】本発明の電気化学デバイスにおいては、前記第一極及び第二極の少なくとも一方がガス電極であるのが好ましく、また燃料電池として構成されているのが好ましい。

【0032】以下に、本発明の好ましい実施の形態を図面の参照下に詳しく説明する。

【0033】本実施の形態による白金ナノパーティクル1は、図1に示すように、核となる白金粒子（触媒）2と、この白金粒子（触媒）2を被覆する導電性高分子層18と、さらにこの導電性高分子層18を被覆する水溶性高分子保護層19とによって構成されている。

【0034】導電性高分子層18には、ポリアニリン（PANI）を用い、又、高分子保護層19には、ポリビニルピロリドン（PVP）を用いてよい。

【0035】又、白金ナノパーティクル1のサイズは0.1～1000nm、例えば平均4nmとする。これより小さいと、作成困難であって分散し難くなり、また大きすぎると、触媒の表面積がトータルとして小さくなってしまう。

【0036】なお、上記の白金粒子（触媒）2は、粒状、球状、纖維状等の様々な形状のものを含むものとし、以下同様とする。

【0037】次に、プロトン解離性の基又は物質の導入によって、導電性高分子層（PANI）18にプロトン伝導性を付与してプロトン伝導性を促進させるが、このプロトン解離性の基又は物質は、-OII、-OSO<sub>3</sub>II、-SO<sub>3</sub>II、-COOII、-OPO(OII)<sub>2</sub>、II-CI及びII<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>等のブレンステズ酸からなる群より選ぶ。

【0038】そして、プロトン解離性の基又は物質として、-SO<sub>3</sub>Hを用いる際のポニアリニン（PANI）の分子構造は図4の（1）に示し、HC1を用いる際のポリアニリン（PANI）の分子構造は図4の（2）に示し、又、ポリビニルピロリドン（PVP）の分子構造は図4の（3）に示す。

【0039】なお、「プロトン解離性の基」とは、-OII、-OSO<sub>3</sub>II、-SO<sub>3</sub>II、-COOII、-OPO(OH)<sub>2</sub>等のように、電離によりプロトンを離し得る官能基を意味し、又「プロトン（H<sup>+</sup>）の解離」とは、電離によりプロトンが官能基から離れることを意味する。そして、このプロトン伝導体においては、プロトン解離性の基を介してプロトン（H<sup>+</sup>）が移動し、これによってイオン伝導性が発現される。

【0040】ところで、図2に示すように、白金ナノパ

ーティクル1はガス拡散性電極10において凝集してチャーン構造を構成する。ここで、ガス拡散性電極とは、作用ガスを拡散可能な連続気孔20を有する電極のことを指し、更にこれは、電子伝導性を有するものである（以下、同様）。

【0041】又、上記のガス拡散性電極10には、白金ナノパーティクル1が、1～80重量%、好ましくは20～70重量%含有されるのが、活発な電池反応のためには良いと考えられる。

10 【0042】次に、図3について、触媒粒子としての白金ナノパーティクルの製造方法を説明する。

【0043】この製造方法は、白金粒子となる化合物（前駆体）と水溶性高分子物質（ポリビニルピロリドン）とを含む第1の分散液を調製する工程と、この化合物を分解させる反応を行う工程と、これによって作られた白金粒子と導電性高分子物質（ポリアニリン）の構成単量体であるアニリンとを含む第2の分散液を調製する工程と、この分散液中の重合反応によって、非水溶性の導電性高分子物質（ポリアニリン）が白金粒子と水溶性高分子保護層（ポリビニルピロリドン）との間に入り込んで、白金粒子を被覆する導電性高分子物質（ポリアニリン）を生成する工程とからなる。

【0044】なお、白金粒子となる化合物の第1の分散液としては分散液を使用し、これに導電性高分子物質（ポリアニリン）の保護層となる水溶性高分子物質（ポリビニルピロリドン）を添加する。

【0045】又、導電性高分子物質（ポリアニリン）の構成単量体（アニリン）を含む第2の分散液には、プロトン伝導性を付与する物質（例えばHCl又はH<sub>2</sub>S O<sub>4</sub>）を添加するか、又はプロトン解離性の基をプロトン伝導性付与のために予めポリアニリンに導入しておく。

【0046】上記の工程を要約すると、第1の分散液から水溶性高分子物質（ポリビニルピロリドン）の保護層で覆われた白金粒子（触媒）を生成した後、この白金粒子（触媒）を含む第2の分散液中で重合反応を行い、白金粒子（触媒）が導電性高分子物質（ポリアニリン）で覆われかつこの導電性高分子物質（ポリアニリン）が水溶性高分子物質（ポリビニルピロリドン）の保護層で覆われてなる触媒粒子（白金ナノパーティクル）を生成する。

【0047】次に、上記の白金ナノパーティクルを含むガス拡散性電極によって形成される負極（燃料電池）や正極（酸素電極）等においては、ガス拡散性電極を、スピンドル法等によりガス拡散性集電体（カーボンシート）上に直接形成するゆえに、作業中における破損等に対して求められる機械的強度が要求されることなく、従って、その厚さは、10μm以下、例えば、2～4μm程度と、極めて薄く設定することができる。

【0048】次に、本実施の形態における、燃料電池に

使用するプロトン伝導体の素材としては、例えば、パーカルオロスルホン酸樹脂（例えば、デュポン社製、商品名Nafion(R)等）のようなプロトン（水素イオン）伝導性の高分子材料、又は、 $H_3Mo_{12}PO_{40} \cdot 29H_2O$ や $Sb_2O_5 \cdot 5 \cdot 4H_2O$ 等、多くの水和性を持つポリモリブデン酸類や酸化物等、又は、フラーイエンをはじめとする各種炭素質材料に、プロトン解離性の基を導入したもの、又は、酸化ケイ素及びブレーンステッド酸を半体とする化合物と、スルホン基を側鎖に持つ重合体との混合物等が好適に使用されるが、これらの材料に、特に限定されるものではない。

【0049】又、本実施の形態において、上記ガス拡散性電極中に、或いは上記電気化学デバイスを構成する第1極と、第2極との両極間に挟持されたイオン伝導部に、使用可能な上記イオン伝導体としては、一般的なナフィオノン（デュポン社製のパーカルオロスルホン酸樹脂）のほかにも、フラーイノール（ポリ水酸化フラーイエン）等のフラーイエン誘導体が挙げられる。

【0050】特に、図9に示す如く、フラーイエン分子に複数の水酸基を付加した構造を持つフラーイノール(Fullerenol)は、1992年にChiangらによって最初に合成例が報告された(Chiang,L.Y.;Swirczewski,J.W.;Hsu,C.S.;Chowdhury,S.K.;Cameron,S.;Creegan,K.,J.Chem.Soc.Chem.Commun.1992,1791)。

【0051】本出願人は、そうしたフラーイノールを図10(A)に概略図示するように凝集体とし、近接し合つたフラーイノール分子(図中、○はフラーイエン分子を示す。)の水酸基同士に相互作用が生じるようにしたところ、この凝集体はマクロな集合体として高いプロトン伝導特性（換言すれば、フラーイノール分子のフェノール性水酸基からの $H^+$ の解離性）を発揮することを初めて知見することができた。

【0052】本実施の形態においては、上記フラーイノール以外に、例えば、複数の $-OSO_3H$ 基をもつフラーイエンの凝集体をイオン伝導体として用いることもできる。 $OH$ 基が $OSO_3H$ 基と置き換わった図10(B)に示すようなポリ水酸化フラーイエン、即ち、硫酸水素エステル化フラーイノールは、やはりChiangらによって1994年に報告されている(Chiang,L.Y.;Wang,L.Y.;Swirczewski,J.W.;Soled,S.;Cameron,S.,J.Org.Chem.1994,59,3960)。そして、硫酸水素エステル化されたフラーイエンには、ひとつの分子内に $OSO_3H$ 基のみを含むものもあるし、或いは、この基と水酸基とをそれぞれ複数、持たせることも可能である。

【0053】上述したフラーイノール及び硫酸水素エステル化フラーイノールを、多数凝集させた時、それが、バルクとして示すプロトン伝導性は、分子内に元々含まれる大量の水酸基や $OSO_3H$ 基に由来するプロトンが移動に直接関わるため、雰囲気から水蒸気分子などを起源とする水素、プロトンを取り込む必要はなく、又、外部か

らの水分の補給、とりわけ、外気より水分等を吸収する必要もなく、雰囲気に対する制約はない。従って、乾燥雰囲気下においても、継続的に使用することができる。

【0054】又、これらの分子の基体となっているフラーイエンは、特に求電子性の性質を持ち、このことが酸性度の高い $OSO_3H$ 基のみならず、水酸基等においても水素イオンの電離の促進に大きく寄与していると考えられ、優れたプロトン伝導性を示す。又、一つのフラーイエン分子中に、かなり多くの水酸基及び $OSO_3H$ 基等を導入することができるため、伝導に寄与するプロトンの、伝導体の単位体積あたりの数密度が非常に多くなるので、実効的な伝導率を発現する。

【0055】上記フラーイノール及び硫酸水素エステル化フラーイノールは、その殆どが、フラーイエンの炭素原子で構成されているため、重量が軽く、変質もし難く、又、汚染物質も含まれていない。さらに、フラーイエンの製造コストも急激に低下しつつある。それゆえに、資源的、環境的、経済的にみて、フラーイエンは他のどの材料にもまして、理想に近い炭素質系材料であると考えられる。

【0056】さらに、フラーイエン分子に、例えば上記 $-OH$ 、 $-OSO_3H$ 以外に $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-OPO(OH)_2$ のいずれかを有するものでも使用可能である。

【0057】又、本実施の形態に使用可能な上記フラーイノール等を合成するには、フラーイエン分子の粉末に対し、例えば、酸処理や加水分解等の公知の処理を適宜組み合わせて施すことにより、フラーイエン分子の構成炭素原子に所望の基を導入することができる。

【0058】ここで、上記イオン伝導部を構成するイオン伝導体として、上記フラーイエン誘導体を用いた場合、このイオン伝導体が実質的にフラーイエン誘導体のみからなるか、或いは結合剤によって結着されていることが好ましい。

【0059】又、本実施の形態のガス拡散性電極においては、各種の電気化学デバイスに好適に使用できる。すなわち、第1極と、第2極と、これらの両極間に挟持されたイオン伝導体とからなる基本的構造体において、上記第1極及び上記第2極のうち少なくとも上記第1極に、上記した本実施の形態のガス拡散性電極を適用することができる。

【0060】具体的には、第1極及び第2極の少なくとも一方が、ガス電極である電気化学デバイスなどに対し、本実施の形態のガス拡散性電極を好ましく適用することが可能である。

【0061】以下、本実施の形態のガス拡散性電極と、実質的に上記フラーイエン誘導体からなるイオン伝導体とを燃料電池に適用した例を図8を参照しつつ説明する。

【0062】ここで、図8中の触媒層10は、上記した白金ナノパーティクル、場合によっては、イオン伝導体としてのフラーイエン誘導体、造孔剤( $CaCO_3$ )との

混合物からなる混合層であり、本実施の形態のガス拡散性電極は、上記触媒層10と、多孔性のガス透過性集電体としての例えばカーボンシート11とからなる多孔性のガス拡散性電極体である。又、本実施の形態のガス拡散性電極体を用いた第1極(例えば酸素極)と、第2極(例えば水素極)との間には、フーラーレン誘導体を加圧成形してなる(或いはナフィオンからなる)膜状のイオン伝導部5が挿入されている。

【0063】そして、この燃料電池は、図8に示すように、互いに対向する、端子14及び15付きの本実施の形態のガス拡散性電極を用いた負極(燃料電極又は水素電極)16及び正極(酸素電極)17を有し、これらの両電極間に上記フーラーレン誘導体等からなるイオン伝導部(プロトン伝導体膜)5が挿入されている。但し、本実施の形態のガス拡散性電極は必ずしも負極に用いる必要はない。そして、使用時には、負極16側ではH<sub>2</sub>流路12中に水素が通され、燃料(H<sub>2</sub>)が流路12を通過する間に水素イオンを発生し、この水素イオンは負極16で発生した水素イオン及びイオン伝導部(イオン交換膜)5で発生した水素イオンと共に正極17側へ移動し、そこでO<sub>2</sub>流路を通る酸素(又は空気)と反応し、これにより所望の起電力が取り出される。

【0064】なお、かかる燃料電池は、上記本実施の形態のガス拡散性電極が上記第1極及び/又は第2極を構成しているので、良好な触媒作用を有しており、また上記触媒とガス(H<sub>2</sub>など)との接触面積が十分に確保されるので、反応に寄与する上記触媒の比表面積が大きくなり、触媒能も向上して、良好な出力特性が得られる。

【0065】また、負極16中で水素イオンが解離し、またイオン伝導部5で水素イオンが解離しつつ、これらの水素イオンが正極17側へ移動するので、乾燥状態でも水素イオンの伝導率が高いという特徴がある。従って、加湿装置等は不要となるので、システムの簡略化、軽量化を図ることができ、更に電流密度及び出力特性等、電極としての機能の向上ができる。

【0066】なお、上記フーラーレン誘導体を加圧成形して得られる膜状の上記フーラーレン誘導体のみからなる(上記第1極と、第2極とに挿入された)イオン伝導部に代わり、結合剤によって接着されているフーラーレン誘導体をイオン伝導部5に用いてもよい。この場合、結合剤によって接着されることによって、強度の十分なイオン伝導部を形成できる。

【0067】ここで、上記結合剤として使用可能な高分子材料としては、公知の成膜性を有するポリマーの1種又は2種以上が用いられ、そのイオン伝導部中の配合量は、通常、40重量%以下に抑えるのがよい。40重量%を超えると、水素イオンの伝導性を低下させる恐れがあるからである。

【0068】このような構成のイオン伝導部も、上記フーラーレン誘導体をイオン伝導体として含有するので、上

記した実質的にフーラーレン誘導体のみからなるイオン伝導体と同様の水素イオン伝導性を発揮することができる。

【0069】しかも、フーラーレン誘導体単独の場合と違って高分子材料に由来する成膜性が付与されており、フーラーレン誘導体の粉末圧縮成形品に比べ、強度が大きく、かつガス透過防止能を有する柔軟なイオン伝導性薄膜(厚みは通常300μm以下)として用いることができる。

【0070】なお、上記高分子材料としては、水素イオンの伝導性をできるだけ阻害(フーラーレン誘導体との反応による)せず、成膜性を有するものなら、特に限定はしない。通常は電子伝導性をもたず、良好な安定性を有するものが用いられ、その具体例を挙げると、ポリフルオロエチレン、ポリビニルアルコール等があり、これらは次に述べる理由からも、好ましい高分子材料である。

【0071】まず、ポリテトラフルオロエチレンが好ましいのは、他の高分子材料に比べ、少量の配合量で強度のより大きな薄膜を容易に成膜できるからである。この場合の配合量は、3重量%以下、好ましくは0.5~1.5重量%と少量ですみ、薄膜の厚みは通常、100μmから1μmまでと薄くできる。

【0072】又、ポリビニルアルコールが好ましいのは、より優れたガス透過防止能を有するイオン伝導性薄膜が得られるからである。この場合の配合量は5~40重量%の範囲とするのがよい。

【0073】なお、ポリフルオロエチレンにせよ、ポリビニルアルコールにせよ、それらの配合量が上述したそれぞれの範囲の下限値を下回ると、成膜に悪影響を及ぼすことがある。

【0074】本実施の形態の各フーラーレン誘導体が結合剤によって接着されてなるイオン伝導部の薄膜を得るには、加圧成形や押出し成形を始め、公知の成膜法を用いればよい。

【0075】また、本実施の形態の電気化学デバイスにおいて、本実施の形態のガス拡散性電極に挿入されるイオン伝導体は、特に限定されるべきものではなく、イオン(水素イオン)伝導性を有するものならばいずれのものも使用可能であり、例示するならば、水酸化フーラーレン、硫酸水素エステル化フーラーレノール及びナフィオン等が挙げられる。また、上記結合剤をガス拡散性電極の撥水性樹脂として使用可能である。

【0076】次に、本実施の形態においては、下記のことを考慮に入れても良い。

【0077】例えば、白金粒子(触媒)においては、所定の効果が有れば、粒径、作成方法等は自由でよいし、使用する金属も白金に限らず、イリジウム(Ir)、ロジウム(Rh)、Au(金)など他の金属を用いてもよい。

【0078】又、導電性高分子層(ポリアニリン: PA

N I)においては、所定の効果が有れば、白金粒子（触媒）を被覆する厚さ、被覆方法、被覆する物質の種類及び量等は自由でよい。

【0079】又、プロトン解離性の基又は物質においては、所定の効果が有れば、ドープする量、方法、種類、作成工程におけるドープするタイミング等は自由でよい。

【0080】又、水溶性高分子保護層（ポリビニルピロリドン：PVP）においては、所定の効果が有れば、導電性高分子層（ポリアニリン：PANI）を被覆する厚さ、被覆方法、被覆する物質の種類及び量等は自由でよい。

【0081】又、白金ナノパーティクルの製作工程においては、所定の効果が有れば、工程の順番、制作方法、使用する溶剤の種類、量及び装置の種類等は自由に変えてもよい。

【0082】又、ガス拡散性電極を形成する際に、所定の効果が有れば、混合する白金ナノパーティクルの重量%、混合方法、混合条件等は自由に変えてよい。

【0083】又、本実施の形態における上記ガス拡散性電極（触媒層）は、上述したように、白金ナノパーティクルのみからなるか、或いは白金ナノパーティクルの他に、この白金ナノパーティクルを結着するための樹脂等の他成分を含有していてもよく、後者の場合、上記他成分としては、造孔剤（例えばCaCO<sub>3</sub>）及びイオン伝導体等が挙げられる。更に、上記白金ナノパーティクルを多孔性のガス透過性集電体（例えばカーボンシート）上に保持させることができ。

【0084】粒状触媒物質が導電性高分子物質で被覆された触媒粒子としているので、触媒物質と反応ガスとの接触する有効表面積が増えて触媒反応が良好になると共に、拡散性電極内においては触媒粒子自体の電子伝導性が良好になって電極反応を向上させることができる。

【0085】又、粒状触媒物質の表面上に導電性高分子物質が形成されることにより、この高分子物質により触媒粒子の形状保持性が向上し、かつ触媒粒子同士が凝集してチェーン構造を構成し易くなり、電極内において触媒層の保持と触媒反応及び電子伝導性が十分なものとなる。

【0086】又、多孔質化（ポーラス化）がなされることによって、触媒粒子との界面への活物質（反応ガス等）の供給及び生成物（水等）の排出がスムーズになる。

【0087】又、固体高分子電解質等が白金ナノパーティクルと共にガス拡散性電極内に含まれると、プロトン伝導性が良好になる。

【0088】又、白金ナノパーティクルが凝集してチェーン構造を形成し、ガス拡散性電極内の隅々にまで電子伝導チャンネルが形成されることにより、電極内での電子伝導性が良好になる。

【0089】次に、導電性高分子物質と白金粒子との複合化するプロセスにおいては、例え導電性高分子物質（PANI：ポリアニリン）と水溶性高分子物質（高分子安定剤：PVP：ポリビニルピロリドン）とを共にポリマーの状態で1：2或いは2：1の比率で混合したものを用い、これと、白金粒子とを複合化させると、白金ナノ微粒子の合成段階で白金粒子が沈降してしまう。

【0090】又、白金ナノ微粒子と、導電性高分子物質（PANI：ポリアニリン）のジメチルホルムアミド（DMF）有機溶液とを混合すると、混合後すぐに白金ナノ微粒子が沈降すると共に、高沸点特性を有するジメチルホルムアミド（DMF）によって問題が生じ、更にジメチルホルムアミド（DMF）によって導電性高分子物質（PANI：ポリアニリン）が強力に溶解させられるために、細孔を生じにくくしてしまう。

【0091】しかし、本実施の形態で示したように、予めPVPで被覆した白金ナノ微粒子の水分散液中でアニリンの酸化重合を行い、これによってPANIで被覆した触媒粒子を作成するときは、白金粒子と導電性高分子層との複合化を再現性良く実現でき、かつ有機溶媒を使用しないために、作成上の問題が少なくなり、比較的安定した分散液が得られる。

【0092】即ち、本実施の形態においては、乾燥が容易であり、かつポーラス（多孔質性）でガス透過性に優れた構造を構築することが容易な水溶性の溶媒を使用することによって、乾燥が難しく、かつポーラス（多孔質性）でガス透過性に優れた構造を構築することが困難な有機溶媒（例えジメチルホルムアミド溶液等）を使用することなく、工程実施容易性（Processability）の低い導電性高分子物質を重合により比較的容易に白金粒子上にコーティング可能にし、難溶性の導電性高分子物質と白金粒子とを複合化できる。

【0093】又、ガス拡散性電極の作製の際に、導電性高分子層（PANI）を被覆する水溶性高分子保護層（PVP）が、白金ナノパーティクルを相互に結着させるバインダー（結着材）としての働きをするために、バインダーを別途混合する必要がない。そのために、白金ナノパーティクルを含む水分散液をカーボンシート上に塗布乾燥した後にプレス加工することによって、比較的容易に触媒層を形成できるだけでなく、ガス拡散性電極内の構成材料及び混合工程数等を比較的簡略化することができる。

【0094】又、白金ナノパーティクルに結晶性の導電性高分子物質が被覆されると、白金ナノパーティクルの構造保持に役立つと共にポーラス（多孔質性）にも寄与する。

【0095】又、導電性高分子物質の導電性がプロトン解離性の基又は物質のドープによってコントロールされるゆえに、過剰な電子の供給が押さえられ、かつプロトンのバッファー（緩衝手段）として機能する可能性もある。

る。

【0096】又、ガス拡散性電極内及び導電性高分子物質が、プロトン解離性の基又は物質のドープ又は混合によってプロトンドープ体になるために、プロトンプールとして機能し、プロトンの輸送を促進する。

【0097】又、プロトンがなくなり、伝導性がなくなると、過剰な酸化反応が押さえられて電極の長寿命化を図ることができる。

【0098】又、ガス拡散性電極内に電子伝導性を付与するに際して、チタン焼結体使用法や無電界メッキ法に比べて容易かつ安価に実施できる。

#### 【0099】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明する。

##### 実施例1

白金ナノパーティクルの合成方法を図3に基づいて説明する。まずバルーン、三方コック及び還流塔からなる11口フラスコに、窒素気流下において、水溶ポリマーであるポリビニルピロリドン(PVP:重量平均分子量40000)を666mgと、塩化白金酸(H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>) (分子量310.7mg:0.60mmol、Pt濃度117.0mg)及びエタノール/水(7/3(v/v))混合溶液1.0lを加えた後、さらに10分間窒素を液中にバブリングして完全に脱気した。

【0100】次に、本水溶液を窒素下において穏やかに加熱還流すると、1時間ほどで溶液が暗い灰色に変化した。さらに3時間還流した後、放冷することにより、白金粒子2が水溶性高分子保護層(PVP)19で被覆された白金のナノパーティクル21の分散溶液を得た。そして、図5に示す透過型電子顕微鏡(TEM)による観察から、粒径が4nmの白金ナノパーティクルであることを確認した。

【0101】次に、上記の分散溶液から減圧によって溶媒を留去し、残留物をプロトン伝導性促進のために1規定の塩酸水溶液(200ml)に再分散した。これに、10mlの1規定の塩酸水溶液に溶解したアニリン(44.4mg)を加え、その後に氷-食塩浴(ice-salt bath)にて-15℃に冷却した後、過硫酸アンモニウム((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)、1.09g)を加えた。その後、0℃に昇温させて12時間攪拌することによって、酸化重合反応を行い、暗い緑色の分散溶液を得た。

【0102】次に、この分散溶液を超遠心分離器にかけて微粒子を沈降させ、上澄みの溶液を除いた後、再度50mlの1規定の塩酸水溶液に分散した。そして、この操作を再度繰り返した後に12時間放置することによって、導電性のポリアニリンのフルドープ化(即ち、水溶性高分子保護層19を通してポリアニリンが白金粒子2上に被覆すること)を行った。

【0103】さらにこの分散溶液を超遠心分離器にかけ、微粒子を沈降させ、上澄みの溶液を除いた後、凍結

乾燥(凍結脱気)を行うことにより、白金ナノパーティクル1(白金粒子2上に-OH基導入の導電性高分子層(ポリアニリン)18が被着され、更にこれを水溶性高分子保護層(PVP)19が覆った粒子)からなる黒色粉末1を0.51g得た。

【0104】この黒色粉末のX線回折(XRD:X-Ray Diffraction)スペクトルは、図6に示すように、白金のナノパーティクルに特徴的なパターン(d値:格子面間隔(рe1. int. :相対的強度)1.9494(58)、2.2425(100)、1.3803(44)、1.1787(48)を示した。そして、この黒色粉末によってペレットを作成し、4端子法にて測定した際の電気抵抗は0.9S/cmであった。

【0105】なお、本実施例において、白金粒子2の粒径は約4nmであり、白金粒子の融着による粒径の増大は生じていないことがわかった(但し、TEMでは有機層は観察できない:以下、同様)。

##### 【0106】実施例2

1規定の塩酸のかわりに、導電性ポリアニリンに-SO<sub>3</sub>H基を導入するために、0.5モルのドデシルベンゼンスルホン酸を用いた系に変更した以外は実施例1と同様にした。

【0107】この実施例によって得られた白金ナノパーティクルの透過型電子顕微鏡(TEM)写真を図7に示すが、この白金粒子の粒径は約4nmであり、白金粒子の融着による粒径の増大は生じていないことがわかった。

【0108】また、この白金粒子より得られた上述と同様の黒色粉末のX線回折(XRD)スペクトルは、白金ナノパーティクルに特徴的な上記と同様のパターンを示した。そして、これによってペレットを作成し、4端子法にて測定した際の電気抵抗は1.1S/cmであった。

##### 【0109】実施例3

本実施例においては、実施例1及び2でそれぞれ得られた白金ナノパーティクルを10mg/cm<sup>2</sup>混合させたガス拡散性電極(触媒層)をそれぞれ形成し、これを酸素電極として用いる一方、この酸素電極と同様に構成した燃料電極を有する燃料電池を作製した。そして、この燃料電池の連続運転時における出力特性を下記の要領で測定した。

【0110】ただし、酸素電極を形成するには、白金ナノパーティクルの5重量%エタノール溶液にカーボンシートを浸漬した後、ホットプレート上で乾燥することにより、白金担持カーボン電極を得た。

【0111】そして、上記の工程によって得られたガス拡散性電極を、ナフィオンからなるイオン交換膜(プロトン伝導部)(以下、同様)と集電電極との間に設置し、燃料電池セルに水素ガス、酸素ガスを導入することにより、燃料電池の出力を測定した。即ち、この測定

は、燃料電極に水素ガスを、酸素電極に空気を、それぞれ流通させる条件下で行った。

【0112】この結果、実施例3のガス拡散性電極の出力は、実施例1の白金ナノパーティクル使用の場合には0.57V、実施例2の白金ナノパーティクル使用の場合には0.95Vになり、いずれも良好な出力特性を示した（前者の低起電圧は塩素イオンの影響である）。

【0113】以上、本発明の実施の形態及び実施例を説明したが、これらは本発明の技術的思想に基いて更に変形が可能である。

【0114】例えば、導電性高分子層（PANI）及び水溶性高分子保護層（PVP）においては、触媒物質を完全に覆う状態だけでなく、所定の効果があれば、一部を覆う状態であってもよい。

【0115】又、導電性高分子層にプロトン解離性の基又は物質をドープしないで白金ナノパーティクルを作製し、この白金ナノパーティクルを用いてガス拡散性電極体を作製するに際して、白金ナノパーティクルに加えてプロトン伝導性を付与する物質（例えばナフィオン）等を混合させてガス拡散性電極内に、プロトン伝導性を付与してもよい。

【0116】又、水溶性高分子保護層（PVP）がバインダー機能を持つために、これがガス拡散性電極内において、同様なバインダー機能を有するテフロン（登録商標）（PTFE）粒子等と混合させなくともよいが、混合してもよい場合がある。水溶性高分子保護層（PVP）はあえて設けなくてもよい場合も考えられる。

【0117】また、上記の電気化学デバイスは、H<sub>2</sub>等の分解によるプロトン発生に適用したが、反応を逆にすることによって、例えば、H<sub>2</sub>やH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の製造に適応させることもできる。

#### 【0118】

【発明の作用効果】本発明によれば、粒状触媒物質が導電性高分子物質で被覆された触媒粒子としているので、触媒物質と反応ガスとの接触する有効表面積が増えて触媒反応が良好になると共に、拡散性電極内においては触媒粒子自体の電子伝導性が良好になって電極反応を向上させることができる。

【0119】又、粒状触媒物質の表面上に導電性高分子物質が形成されていることにより、この高分子物質により触媒粒子の形状保持性が向上し、かつ触媒粒子同士が

凝集してチェーン構造を構成し易くなり、電極内において触媒層の保持性と触媒反応及び電子伝導性が十分なものとなる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態における白金ナノパーティクルの拡大断面図である。

【図2】同、ガス拡散性電極の部分拡大図である。

【図3】同、白金ナノパーティクルの作成工程を表した図である。

【図4】同、ポリアニリン及びポリビニルピロリドンの分子構造を示す図である。

【図5】本発明の実施例で得られた白金ナノパーティクルの透過型電子顕微鏡写真図である。

【図6】同、X線回折による白金の格子面間隔及び相対的強度を示す図である。

【図7】本発明の他の実施例で得られた白金ナノパーティクルの透過型電子顕微鏡写真図である。

【図8】同、燃料電池の概略構成図である。

【図9】同、使用可能なフラーレン誘導体の一例であるポリ水酸化フラーレンの構造図である。

【図10】同、フラーレン誘導体の例を示す模式図である。

【図11】従来例におけるガス拡散性電極の部分拡大図である。

【図12】同、ガス拡散性電極の部分拡大図である。

【図13】同、ガス拡散性電極の部分拡大図である。

【図14】同、ガス拡散性電極の部分拡大図である。

【図15】同、ガス拡散性電極の部分拡大図である。

#### 【符号の説明】

1…白金ナノパーティクル、2…白金粒子（触媒）、4…負荷、

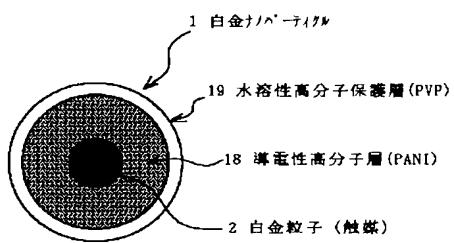
5…イオン伝導部（プロトン伝導体膜）、7…燃料側、8…空気側

9…グラファイト、10…ガス拡散性電極（触媒層）、11…ガス透過性集電体（カーボンシート）、12…H<sub>2</sub>流路、13…O<sub>2</sub>流路

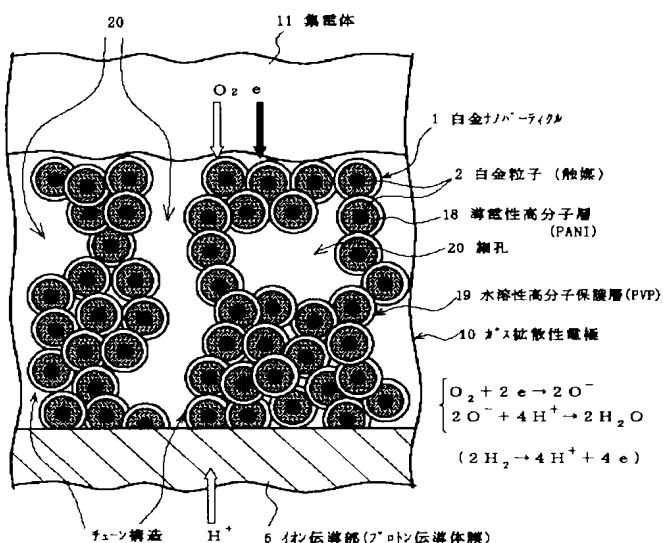
14、15…端子、16…負極、17…正極、18…導電性高分子層

19…水溶性高分子保護層、20…細孔、21…白金ナノ微粒子

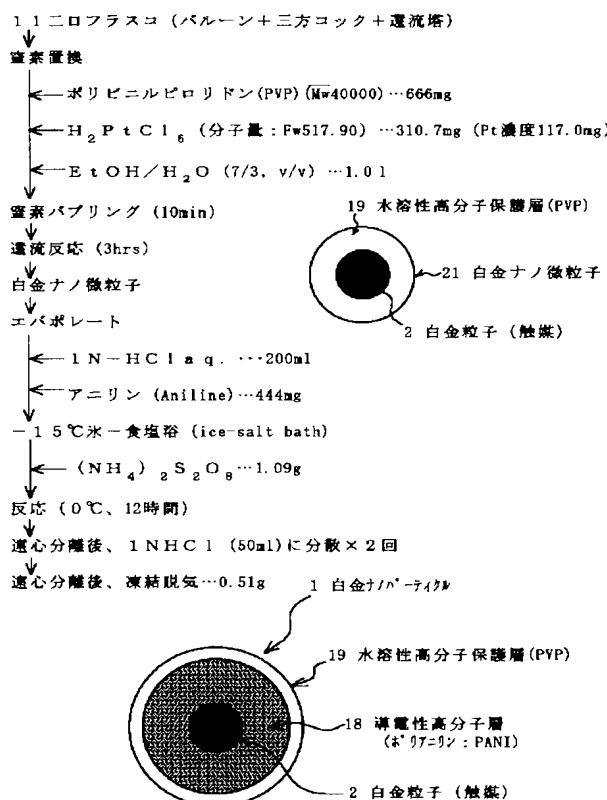
【図1】



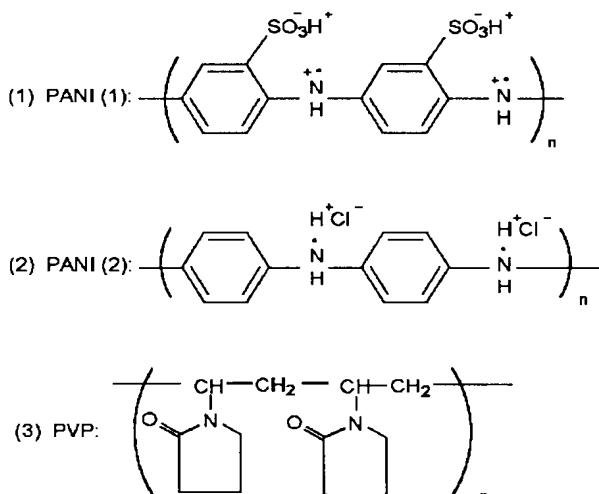
【図2】



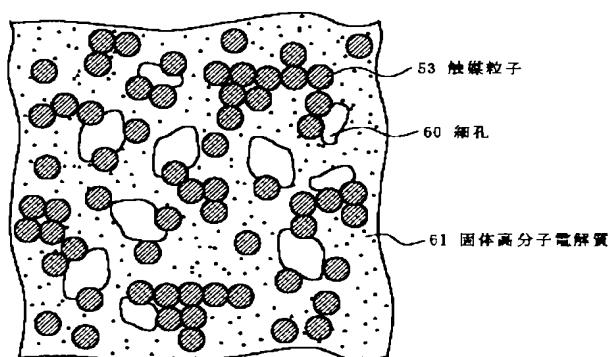
【図3】



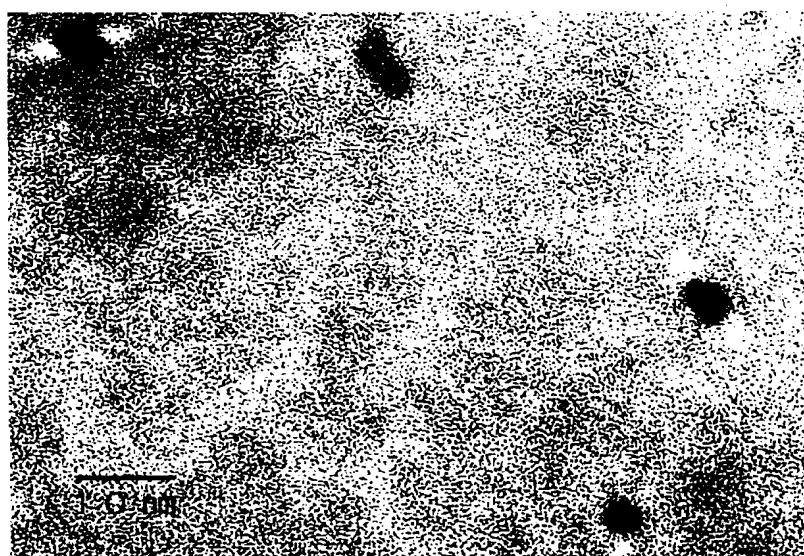
【図4】



【図11】

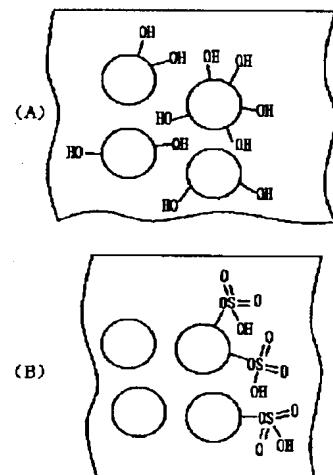


【図5】

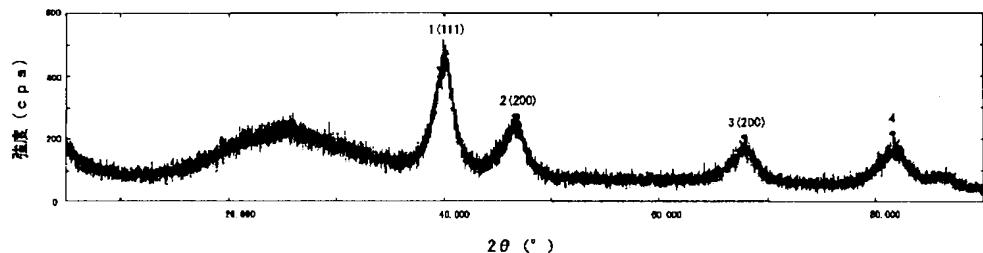


分散したPt粒子の拡大像（実施例1の白金粒子）

【図10】

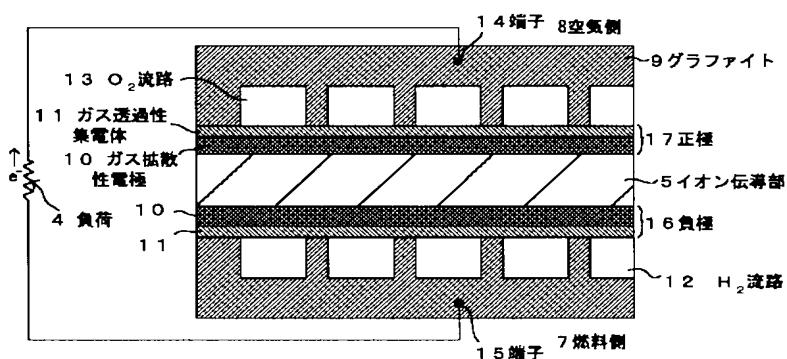


【図6】

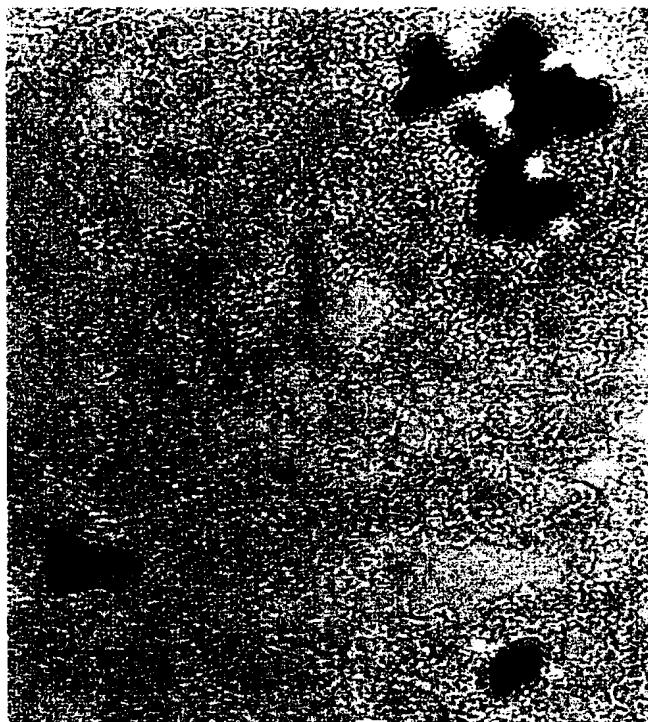


| ピーク番号 | 2θ     | 半価幅   | d値     | 強度  | 相対強度 |
|-------|--------|-------|--------|-----|------|
| 1     | 40.180 | 0.141 | 2.2425 | 474 | 100  |
| 2     | 46.550 | ***** | 1.9494 | 274 | 58   |
| 3     | 67.840 | ***** | 1.3803 | 207 | 44   |
| 4     | 81.610 | ***** | 1.1787 | 219 | 48   |

【図8】

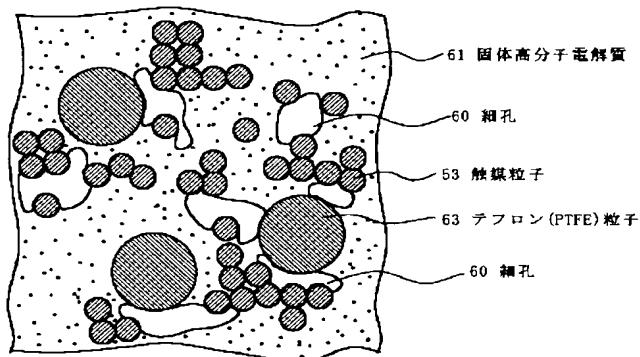


【図7】

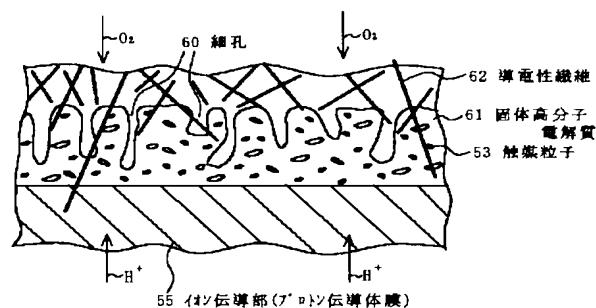


分散したPt粒子の拡大像（実施例2の白金粒子）

【図12】

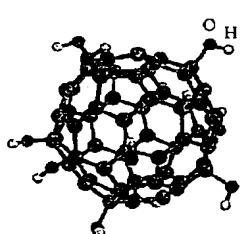


【図13】

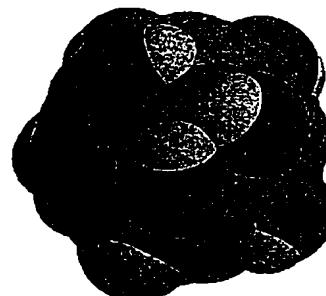


【図9】

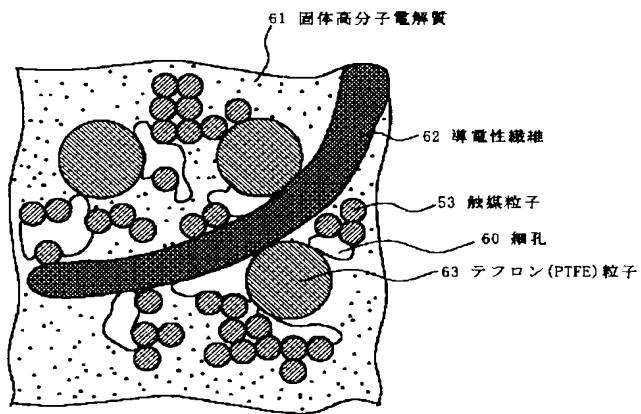
(A)



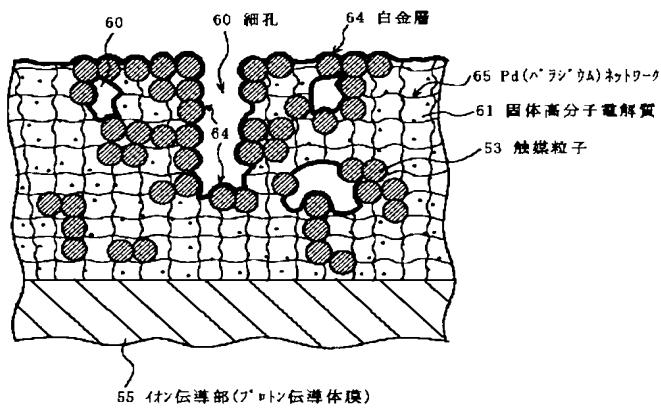
(B)

C<sub>60</sub>(OH)<sub>12</sub>

【図14】



【図15】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4G069 AA02 AA08 BA22B BC75B  
 CC32 EB18Y EE01 FB03  
 5H018 AA06 AS01 BB08 BB16 CC06  
 DDO1 DD08 EE03 EE17 EE18  
 HH01  
 5H026 AA06 BB04 BB08 BB10 CC01  
 CC03 CX01 CX05 CX07 EE02  
 EE18 EE19 HH01